

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4989114号
(P4989114)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 3
HO 1 M 4/1393 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 1 1
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 4
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 D
CO 1 B 31/04 (2006.01)	CO 1 B 31/04 1 O 1 B

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-155454 (P2006-155454)	(73) 特許権者	000228338
(22) 出願日	平成18年6月2日(2006.6.2)		日本カーボン株式会社
(65) 公開番号	特開2007-324067 (P2007-324067A)		東京都中央区八丁堀2丁目6番1号
(43) 公開日	平成19年12月13日(2007.12.13)	(74) 代理人	100108327
審査請求日	平成19年12月27日(2007.12.27)		弁理士 石井 良和
		(72) 発明者	河井 隆伸
			滋賀県近江八幡市中村町12-24
		(72) 発明者	本川 健一
			滋賀県近江八幡市桜宮町210-1
		(72) 発明者	松本 隼人
			滋賀県近江八幡市鷹飼町南四丁目2-2
		審査官	油科 壮一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極及び負極活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硬度、形状の異なる下記の3種の黒鉛粉末A、B及びCの混合物であって、重量混合比がA＝30～60％、B＝20～50％、C＝5～30％であり、かつ、A＋B＋C＝100％であるリチウム二次電池用の負極活物質。

A：プレス圧P（kN）と電極密度D（g／cm³）の関係が、プレス圧が5kN～20kNの範囲内においてD＝0.04～0.06Pであるコークスとバインダーピッチからなる人造黒鉛ブロックを粉砕したもので、平均粒子径D50が10～20μm、D90／D10が5～7である黒鉛粉末。

B：プレス圧P（kN）と電極密度D（g／cm³）の関係が、プレス圧が5kN～20kNの範囲内においてD＝0.04～0.06Pである球状天然黒鉛をピッチで被覆、含浸後、焼成して黒鉛化したもので、平均粒子径D50が10～20μm、D90／D10が2～4である黒鉛粉末。

C：プレス圧P（kN）と電極密度D（g／cm³）の関係が、プレス圧が5kN～20kNの範囲内においてD＝0.01～0.03Pである球状天然黒鉛をピッチで被覆、含浸後、900～1300℃で焼成したもので、平均粒子径D50が10～20μm、D90／D10が2～4である黒鉛粉末。

【請求項2】

硬度、形状の異なる下記A～Cに規定する3種の黒鉛粉末の重量混合比がA＝30～60％、B＝20～50％、C＝5～30％であり、かつ、A＋B＋C＝100％であるリチ

10

20

ウム二次電池用の負極活物質。

A：コークスとバインダーピッチからなる人造黒鉛ブロックを粉砕した、タップ密度が $0.4 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒子径 D_{50} が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、 D_{90}/D_{10} が $5 \sim 7$ である黒鉛粉末。

B：鱗片・鱗状天然黒鉛を略球形化することにより得られる球状天然黒鉛をピッチにて被覆、含浸後焼成・黒鉛化することにより得られるタップ密度が $0.8 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒子径 D_{50} が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、 D_{90}/D_{10} が $2 \sim 4$ である黒鉛粉末。

C：鱗片・鱗状天然黒鉛を略球形化することにより得られる球状天然黒鉛をピッチにて被覆、含浸後 $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成したもので、タップ密度が $0.8 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒子径 D_{50} が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、 D_{90}/D_{10} が $2 \sim 4$ である黒鉛粉末。

10

【請求項3】

請求項1～2のいずれかの負極活物質にバインダーを加えて金属製集電体に塗布、乾燥、プレスして電極密度を 1.7 g/cm^3 以上としたリチウム二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ノートブック型パソコン、携帯電話等に使用するリチウム二次電池用のカーボン系負極活物質に関し、高容量で容量ロスが少なく、急速充放電が可能な負極及び負極活物質に関する。

【背景技術】

20

【0002】

リチウム二次電池は高容量、高電圧、小型軽量の二次電池として携帯電話、ビデオカメラ等の可搬型機器類に多く使用されている。

リチウム二次電池の各パーツや材料の高性能化が図られているが、中でも電池の性能を左右するものとして、負極材の高密度化が要請されている。

【特許文献1】特許第2983003号公報

【特許文献2】特許第3588354号公報

【特許文献3】特許第3716830号公報

【特許文献4】特許第3716818号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

リチウム二次電池の負極材として炭素または黒鉛が使用されているが、炭素質材料は一般に硬く、電池の高性能化に対して必須である高密度化が困難であり、一方、黒鉛質材料は軟らかく、高密度化し易い。また、電池の電解液の電極材への浸透を速くするためには空隙が確保されていることが必要であるが、高密度化と空隙の確保は相反する要求であり、両者を満足させて高性能の負極材を得ることは非常に困難であった。

本発明は、高い電極密度であって、しかも電解液の浸透性に優れ、充放電による容量損失が少なく、かつサイクル性能の良いリチウム二次電池用の負極及びこれを構成する負極活物質を提供することを課題とするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0004】

硬度、形状の異なる特徴を有する3種の黒鉛粉末を混合することにより課題を解決したものであり、プレス圧 P (kN)と電極密度 D (g/cm^3)の関係が、 $D = 0.04 \sim 0.06 P$ であるコークスとバインダーピッチからなる人造黒鉛ブロックを粉砕・整粒した黒鉛粉末Aが $30 \sim 60$ 重量%、プレス圧 P と電極密度 D の関係が、 $D = 0.04 \sim 0.06 P$ である球状天然黒鉛をピッチで被覆、含浸後、焼成して黒鉛化した黒鉛粉末Bが $20 \sim 50$ 重量%、更に、プレス圧 P と電極密度 D の関係が、 $D = 0.01 \sim 0.03 P$ である球状天然黒鉛をピッチで被覆、含浸後、焼成して得た黒鉛粉末Cからなるリチウム電池用の負極活物質である。

50

また、硬度、形状の異なる特徴を有する３種の黒鉛粉末を混合したものであり、コークスとバインダーピッチからなる人造黒鉛ブロックを粉砕・整粒した黒鉛粉末でタップ密度が $0.4 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ であるＡが $30 \sim 60$ 重量％、球状天然黒鉛をピッチで被覆、含浸後、焼成して黒鉛化した黒鉛粉末でタップ密度が $0.8 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ であるＢが $20 \sim 50$ 重量％、更に、球状天然黒鉛をピッチで被覆、含浸後、焼成して得た黒鉛粉末でタップ密度が $0.8 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ であるＣからなるリチウム電池用の負極活物質である。

特性の異なる黒鉛粉末を混合することにより、 1.7 g/cm^3 以上の高い電極密度であっても、電解液の浸透性に優れ、充放電による容量損失が少なく、かつサイクル性能の良いリチウム二次電池用の負極及びこれを構成する負極活物質が得られたのである。

10

【発明の効果】

【０００５】

硬度、形状の異なる下記の３種の黒鉛粉末Ａ、Ｂ及びＣを混合することによって、 1.7 g/cm^3 以上の高い電極密度であっても、電解液の浸透性に優れた負極活物質が得られるので、充放電による容量損失が少なく、かつサイクル性能が良いリチウム二次電池用の負極を低コストで製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００６】

本発明は、以下に示す３種の黒鉛粉末を特定の割合で混合することにより得られる。

１．黒鉛粉末Ａ：プレス圧 P （ kN ）と電極密度 D （ g/cm^3 ）の関係が、 $D = 0.04 \sim 0.06 P$ 、もしくは、タップ密度が $0.4 \sim 1.0$ （ g/cm^3 ）のコークスとバインダーピッチからなる人造黒鉛ブロックを粉砕した黒鉛粉末であり、既知のフィラー／バインダー系の材料からなる人造黒鉛ブロックを粉砕して得られる人造黒鉛粉末である。

20

例えば、特許第２９８３００３号公報、特許第３５８８３５４号公報に記載の方法によって製造することができる。

あるいは、例えば新日本テクノカーボン株式会社製の等方性人造黒鉛ブロック、型込成形人造黒鉛ブロック、更には、押し出し成形による人造黒鉛ブロックを粉砕して得ることができる。

【０００７】

これらの黒鉛粉末は、必要に応じてエアーセパレータや振動篩、超音波篩等による整粒や、メカノケミカル処理による表面改質、形状制御あるいは再焼成、再黒鉛化等による処理を施す。高度に黒鉛化処理されているために結晶性が非常に高く、この粉末 100 重量部に対してＳＢＲとＣＭＣを各々 2 重量部使用して、電極密度 1.6 g/cm^3 、厚さ $80 \mu\text{m}$ の電極を銅箔上に形成して対極としてＬｉ金属を用い、セパレーターを介し対向させ $1\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{MEC}$ （ $1:1$ ）の電解液を加えてコインセルを形成し充放電試験を行った場合、 0.2C で $340 \sim 360 \text{ mAh/g}$ の放電容量、効率 $90 \sim 94\%$ を示す。

30

【０００８】

この黒鉛粉末は、高度に黒鉛化されているため、非常に軟らかく、プレス圧を上昇させて成型すると、電極密度も高い値を示す。しかし、電極密度が 1.7 g/cm^3 を超えると電解液が入るべき空隙を潰してしまうため、電解液の浸透速度が遅くなり、電極内で部分的に充放電に寄与しない部分の発生があり、実質的に電極として機能せず使用できない。したがって、この黒鉛粉末Ａ単独では、電極密度を 1.7 g/cm^3 を超えて使用することは実用上無理である。

40

【０００９】

２．黒鉛粉末Ｂ：プレス圧 P （ kN ）と電極密度 D （ g/cm^3 ）の関係が、 $D = 0.04 \sim 0.06 P$ 、もしくは、タップ密度が $0.8 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ の球状天然黒鉛をピッチで被覆、含浸後、焼成して黒鉛化した黒鉛粉末であり、鱗片状天然黒鉛を機械的に概略球形に賦形し、石炭系または石油系ピッチを含浸・被覆処理後、 $700 \sim 1300^\circ\text{C}$ に焼成し、 2800°C 以上で黒鉛化処理したもので、例えば、特許第３７１６８３０号公報

50

に記載の方法によって製造することができる。この黒鉛粉末100重量部に対してPVdF 5重量部使用し、電極密度 1.6 g/cm^3 、厚さ $80 \mu\text{m}$ の電極を銅箔上に形成してLi金属を用い、セパレーターを介し対向させ1M LiPF₆/EC:MEC (1:1)の電解液を加えてコインセルを形成し、充放電試験を行った場合、0.2Cで362mAh/gの放電容量、効率94%を示す。

【0010】

粒度分布、即ちD90/D10比が 2.70 ± 0.15 程度と狭いため、低い電極密度(1.6 g/cm^3 程度まで)は、電解液の流入すべき空隙は十分確保されている。しかし、全体が黒鉛質のため粒子が軟らかく、更に成型のプレス圧を強くして電極密度を大きくすると粒子は変形するので電極密度が上昇し易い。低電極密度では粒子同士は点接触が主であるが、圧密するに従い粒子の変形により点接触に加え、線接触、面接触の状態も含めた形で導電性のネットワークを形成すると考えられる。

プレス成型圧を更に高め、電極密度が 1.7 g/cm^3 を超えると黒鉛粒子の変形が大きくなり、電解液が入るべき空隙を潰してしまうため、電解液の浸透速度が遅くなり、電極内で部分的に充放電に寄与しない部分の発生もあり、実質的に電極として機能せず、実用的には使用できない。即ち黒鉛粉末B単独では電極密度 1.7 g/cm^3 を超える高密度の実用的な電極は作ることができない。

【0011】

3. 黒鉛粉末C: プレス圧P (kN)と電極密度D (g/cm^3)の関係が、 $D = 0.01 \sim 0.03 P$ 、もしくは、タップ密度が $0.8 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ の球状天然黒鉛をピッチにて被覆、含浸後、焼成して得た黒鉛粉末であり、鱗片状天然黒鉛を機械的に概略球形に賦形し、石炭系または石油系ピッチを含浸・被覆処理後、 $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成して得られる。具体的には、例えば、特許第3716818号公報に記載の方法によって製造することができる。ピッチ由来の炭素部分は、炭素質であり硬いので、粉末に圧力をかけてプレスしても黒鉛粒子に比較して潰れにくく電極密度の上昇も鈍い。プレスにより圧密しても粒子形状が変形することなく球形をしていることと、粒度分布、即ちD90/D10比が 2.70 ± 0.15 程度と狭いことから粒子間の空隙は十分確保されていて、電解液を短時間で含浸させることができる。

【0012】

この粉末100重量部に対してPVdF (クレハ製#9305)を5重量部使用して電極密度 1.6 g/cm^3 、厚さ $80 \mu\text{m}$ の電極を銅箔上に形成して対極としてLi金属を用い、セパレーターを介し対向させ1M LiPF₆/EC:MEC (1:1)の電解液を加えてコインセルを形成し充放電試験を行った場合、0.2Cで352mAh/gの放電容量、効率92%を示す。しかし、黒鉛粉末Cについて浸液時間は優れているものの粉末の硬度が高く、電極密度を 1.7 g/cm^3 以上に圧密することは困難である。また球状のため、電極中で点接触であるため導電性が低くサイクル特性等、電池特性が劣る。

黒鉛粉末C単独で電極を形成した場合、粒子同士の接触が点接触中心となりLiイオンの収蔵・放出に伴う粒子の膨張・収縮の繰り返しを経ていくうちに粒子同士の接触点数が減少、つまり接触不良を引き起こし易くなり、インピーダンスの上昇を招く結果、電池のサイクル特性の劣化を引き起こす可能性が高くなる。

【0013】

一方、黒鉛粉末Cの粒子と類似の挙動を示す粒子として、メソカーボンマイクロビーズやバルクメソフェーズピッチを粉碎、整粒、焼成、黒鉛化したメソフェーズピッチ系の負極材料が知られている。この粒子は、原料の段階で十分精製し、高度に黒鉛化すれば黒鉛粉末Cと同様に容量345mAh/g、効率94%程度を実現できるが、比較的粒子が硬いので黒鉛粉末Cと同様の理由で 1.7 g/cm^3 を超える電極密度に調製することは困難である。また、価格が高価であり、安価な材料を提供するという要求には対応が難しい。

【0014】

実施例1

10

20

30

40

50

硬度、形状の異なる下記の３種の黒鉛粉末Ａ、Ｂ及びＣをＡ：Ｂ：Ｃ＝５０：３０：２０の割合で混合し、これを１００重量部に対しＳＢＲとＣＭＣをそれぞれ２重量部ずつ加えて水系スラリーを調製し、銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、１２０℃で乾燥し、Φ１２に打ち抜き、錠剤成型機でプレスして電極とした。

Ａ：コークスとバインダーピッチからなる人造黒鉛ブロックを粉碎・整粒し物理的表面処理により最外殻表面が内部よりも低結晶性である黒鉛粉末である。タップ密度は、 0.6 g/cm^3 、 $D50 = 17 \mu\text{m}$ 、 $D90/D10 = 6$ である。

Ｂ：鱗片・鱗状天然黒鉛を略球形化することにより得られる球状天然黒鉛をピッチで被覆、含浸後、焼成・黒鉛化した黒鉛粉末である。タップ密度は、 1.2 g/cm^3 、 $D50 = 13 \mu\text{m}$ 、 $D90/D10 = 3$ である。

Ｃ：鱗片・鱗状天然黒鉛を略球形化することにより得られる球状天然黒鉛をピッチにて被覆、含浸後焼成した黒鉛粉末である。タップ密度は、 1.2 g/cm^3 、 $D50 = 13 \mu\text{m}$ 、 $D90/D10 = 3$ である。

【００１５】

電極のプレス圧と電極密度の関係（横軸にプレス圧、縦軸に電極密度をプロット）を図１に示す。図１によれば、プレス圧（Ｐ）と電極密度（Ｄ）は比例し、その傾きは各々Ａ＝０．０５、Ｂ＝０．０４、Ｃ＝０．０２、実施例１（Ａ：Ｂ：Ｃ＝５０：３０：２０の混合物）＝０．０３であった。

これらの黒鉛粉末に１Ｍ ＬｉＰＦ₆/ＥＣ：ＤＥＣ（１：１）の電解液２μｌを滴下して完全に染込むまでの時間（ｓ）を測定した結果を図２と表１に示す。

【００１６】

黒鉛粉末Ａ、Ｂについては、表１及び図２からわかるように、電極密度が１．６を超えると電解液の浸液速度は極端に遅く、電解液が電極中に浸透するに十分な連続した空隙が電極全体に確保できていないことを示している。黒鉛粉末Ｃについては、浸液時間は優れているものの、黒鉛粉末の硬度が高く、電極密度を 1.7 g/cm^3 以上に圧密することは困難である。また、粉体形状が球状のため、電極中で粉体同士が点接触となり、導電性が低くサイクル特性等の電池特性が劣る。

一方、実施例１（Ａ／Ｂ／Ｃの混合物）は、潰れ易さを保ちつつ空隙が保持されているため、電解液の浸液速度の向上が得られ、電極密度を 1.7 g/cm^3 以上としても電解液が電極中に浸透するに十分な連続した空隙が電極全体に確保できていることを示している。

【００１７】

【表１】

	黒鉛粉末	浸液時間(s)	
		電極密度(g/cm ³) 1.7	電極密度(g/cm ³) 1.8
実施例 1	A/B/C=5/3/2	375	667
実施例 2	A/B/C=5/4/1	452	781
実施例 3	A/B/C=3/4/3	303	621
比較例 1	A	1024	1833
比較例 2	B	929	1833
比較例 3	C	238	571
比較例 4	A/C=1/1	596	1069
比較例 5	B/C=1/1	583	1079
比較例 6	B/C=2/1	631	1191

【００１８】

実施例 2

硬度、形状の異なる３種の黒鉛粉末（負極活物質）Ａ、Ｂ及びＣをＡ：Ｂ：Ｃ＝５０：４０：１０の割合（重量）で混合し、実施例１と同様に混合物１００重量部に対しＳＢＲ

とCMCをそれぞれ2重量部を混合して水系スラリーを調製し、銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、120℃で乾燥し、Φ12に打ち抜き、錠剤成型機でプレスし電極とした。この電極に1M LiPF₆/EC:DEC(1:1)の電解液2μlを滴下し完全に染込むまでの時間(s)を測定した。結果を表1に示す。

【0019】

実施例3

硬度、形状の異なる3種の黒鉛粉末(負極活物質)A、B及びCをA:B:C=30:40:30の割合で混合し、実施例1と同様に100重量部に対しSBRとCMCをそれぞれ2重量部ずつ併せて水系スラリーを調製し、銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、120℃で乾燥し、Φ12に打ち抜き、錠剤成型機でプレスし電極とした。この電極に1M LiPF₆/EC:DEC(1:1)の電解液2μlを滴下し完全に染込むまでの時間(s)を測定した。結果を表1に示す。

【0020】

比較例

実施例1と同様にA:B:Cを表1に示す割合(重量)で混合し、これを100重量部に対しSBRとCMCをそれぞれ2重量部ずつ混合して水系スラリーを調製し、銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、120℃で乾燥し、Φ12に打ち抜き、錠剤成型機でプレスして電極とした。この電極に1M LiPF₆/EC:DEC(1:1)の電解液2μlを滴下し完全に染込むまでの時間(s)を測定した結果を表1に示す。

黒鉛粉末Cの混合割合について黒鉛粉末の硬度が高く電極密度を1.7g/cm³以上に圧密化することが困難であるため、混合割合を最大量全体の50%とした。

【0021】

比較例1、2、4、5、6は、電極密度1.7~1.8g/cm³とした場合、実施例に比べて大幅に電解液の浸透速度が遅い。黒鉛粉末Cを単独使用した比較例3は、浸液速度が優れるものの、粉末が硬いため、圧力をかけてプレスしても粉体粒子は潰れにくく電極密度の上昇が鈍いうえに、充放電試験をおこなった場合、粒子同士の接触が点接触であるため、Liイオンの収蔵・放出に伴う粒子の膨張・収縮の繰り返しを経ていくうちに粒子同士の接触点の数が減少して接触不良を引き起こし、インピーダンスの上昇を招き、後述のサイクル特性試験に示されるように、サイクル特性の劣化を引き起こす。

【0022】

サイクル特性試験

実施例1の活物質を負電極とし、対極としてLi金属を用い、セパレーターを介し対向させ1M LiPF₆/EC:MEC(1:1)の電解液を加えてコインセルを形成し充放電試験に供した。充放電条件はまず電流値0.5Cで定電流充電をおこない、電圧値が0.01Vになったところで定電圧充電に切り替え、電流値が0.01Cに下がるまで充電を行った。充電終了後、電流値0.5Cで定電流放電をおこない、電圧値が1.5Vになったところで放電終了した。電極密度1.7g/cm³におけるサイクル特性測定結果を示す。初回放電容量を100%とし、サイクル後放電容量/初回放電容量×100でサイクル後の放電容量維持率とした。充放電サイクルと放電容量維持率の関係を表2に示す。

黒鉛粉末C単独では、容量維持率は10サイクル後で94%、20サイクル後で66%と急激な劣化が見られた。一方、実施例1(A/B/C)については10サイクル後で100%、20サイクル後で90%と良好な結果となっている。

【0023】

【表 2】

サイクル (回)	容量維持率(%)	
	実施例1	比較例3
1	100	100
10	100	94
20	90	66

10

【0024】

充放電試験

実施例1の負極活物質を使用して負電極とし、対極としてLi金属を用い、セパレータを介し対向させ1M LiPF₆/EC:MEC(1:1)の電解液を加えてコインセルを形成し充放電試験に供した。充放電条件は、まず、電流値0.5mA/cm²で定電流充電をおこない、電圧値が0.01Vになったところで定電圧充電に切り替え、電流値が0.01mAに下がるまで充電を行った。充電終了後、電流値0.5mA/cm²で定電流放電をおこない、電圧値が1.5Vとなったところで放電終了した。電極密度1.6、1.7、1.8(g/cm³)における測定結果を表3に示す。

表3からわかるように、電極密度を1.7g/cm³以上に上げても激しい放電容量、効率の低下は見られず、つまり、電極を1.7g/cm³以上に上げても電解液が電極中に浸透するに十分な連続した空隙が電極全体に確保できていることを示している。

20

【0025】

【表 3】

電極密度 g/cm ³	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	放電容量 mAh/cm ³	効率 %
1.60	378.3	355.1	545.2	93.9
1.70	381.6	355.7	577.9	93.2
1.80	381.0	351.0	607.5	92.1

30

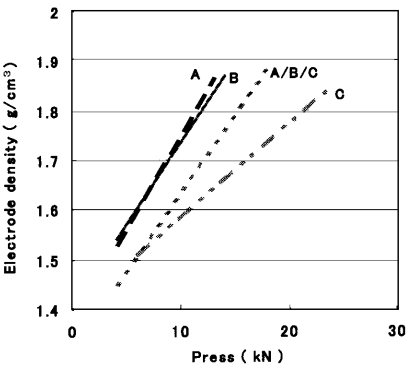
【図面の簡単な説明】

【0026】

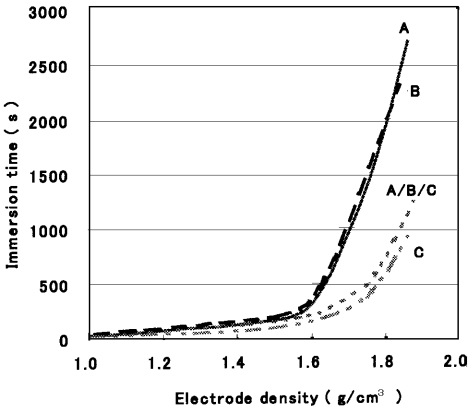
【図1】電極のプレス圧と電極密度の関係を示すグラフ。

【図2】電極密度と電解液が染込むまでの時間の関係を示すグラフ。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-259689 (JP, A)
特開2005-174630 (JP, A)
特開平11-219704 (JP, A)
特開平10-270019 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00-4/62